Cryptogamie Algologie : 1983, IV, 1-2 . 55-62

ESSAI D'INTERPRÉTATION DE LA STRUCTURE DES FUCOIDANES EN LIAISON AVEC LEUR LOCALISATION DANS LA PAROI DES PHÉOPHYCÉES[1]

B. de REVIERS, S. MARBEAU et B. KLOAREG*

RÉSUMÉ. — Les caractéristiques chimiques ou physico-chimiques des fucanes de diverses Phéophycées sont différentes, selon qu'ils sont extraits de parois isolées, de l'intégralité des thalles ou des thalles des mêmes espèces ayant déjà subi une série d'extractions. Ces résultats suggèrent que la polymolécularité des fucanes des algues brunes, depuis des homofucanes sulfurylés (les fucoïdanes) jusqu'à des xylogalacto-glucuronofucanes sulfurylés (les ascophyllanes), correspond à des différences de localisation dans la paroi. Les fucanes de type ascophyllane participeraient plutôt à la structure des parois proprement dites et les fucoïdanes seraient secrétés vers les espaces intercellulaires.

SUMMARY. — Fucans of various Phaeophyceae have different chemical or physico-chemical characteristics when they are extracted from isolated cell-walls, from the whole thalli, or from thalli of the same species after incomplete extraction. The polydispersity of fucans from the brown seaweeds, ranging from sulfate homofucans (fucoïdans) to sulfated xylogalacto-glucurono fucans (ascophyllans), corresponds to differences in location in the cell-wall. The ascophyllans are mainly found in the cell-wall sensu stricto and the fucoïdans mainly in the intercellular spaces.

INTRODUCTION

Les algues du littoral sont un matériel intéressant pour l'étude de la structure et des fonctions de la paroi cellulaire. Chez ces végétaux, en effet, la paroi est très développée et peut représenter jusqu'à cinquante pour cent de la masse sèche du thalle (MABEAU et KLOAREG, 1982). Nous nous sommes plus particulièrement intéressés (KLOAREG, 1978; KLOAREG et al., 1979; de REVIERS et KLOAREG, 1982; MABEAU, 1982; MABEAU et KLOAREG, 1982) aux Fucales et aux Laminariales (Phéophycées) de la zone de balancement

1. Communication présentée devant la Société Phycologique de France, le 27 novembre 1982.

* Centre d'Études Océanographiques et de Biologie Marine, CNRS L.P. 4601 - Place Georges Teissier - 29211 Roscoff.

Source : MNHN, Paris

Tableau 1.

Teneurs en fucose et en alginates des différentes espèces étudiées.
(Les teneurs sont exprimées en pour cent de matière sèche).

		Teneurs en Fucose *				Teneurs en Alginates	
		Larsen (1978)	Black (1954)	De Lestang (1972)	Mabeau et Kloareg (1982)	Larsen (1978)	Pellegrini (1970)
Pelvetia canaliculata		-	9 - 13	16,0	11,7	22 - 25	-
Fucus spiralis		-	9 - 11	10,3	11,0	17 - 20	-
Fucus ceranoïdes		-	-	-	11,2	-	-
Fucus vesiculosus		7,9	8 - 9,5	9,0	8,8	16 - 21	16,2 - 27,3
Fucus serratus		-	4 - 7	6,3	6,9	20 - 29	14,5 - 26,3
Ascophyllum nodosum		5,8	6 - 8,5	6,9	7,3	22 - 30	14,0 - 28,1
Bifurcaria bifurcata		-	-	5,4	5,3	-	-
Laminaria saccharina	Frondes		1 - 3	2,7	-	17 - 22	
	Stipes	-	1,5- 3			25 - 31	-
Laminaria digitata	Frondes		1 - 3	2,3	3,6	25 - 44	
	Stipes	-	2,5- 4			35 - 47	-

* La teneur en fucoïdane peut, approximativement, être obtenue en multipliant la teneur en fucose par trois; les fucoïdanes contenant environ 30% de fucose.

Source MNHN, Paris

des marées, car ces algues sont soumises à des variations du milieu environnant dont l'amplitude peut mettre en relief le rôle physiologique de la paroi.

D'un point de vue anatomique, ces algues possèdent un cortex pseudoparenchymateux recouvert d'un épiderme et une *medulla* formée d'hyphes baignant dans une substance mucilagineuse. La partie extracellulaire de leurs tissus (la paroi au sens large) est constituée d'une succession de strates fibrillaires propres à chaque cellule (la paroi au sens strict) et d'une matrice mucilagineuse commune à l'ensemble des cellules (KLOAREG, 1981).

D'un point de vue chimique (PERCIVAL, 1979; PRESTON, 1974; PERCIVAL et McDOWELL, 1967, MEDCALF, 1978 McCANDLESS et CRAIGIE, 1979), cette paroi contient de la cellulose (polyoside non ionique), des alginates et des fucoïdanes (polyosides anioniques). Les alginates sont des sels de l'acide alginique, copolymère linéaire D-mannuronique et L-guluronique. Les fucoïdanes (fig. 1), sont des polymères ramifiés de L-fucose porteur d'un ou deux

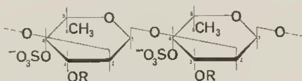


Figure 1. Structure idéalisée du fucoïdane.

radicaux semi-ester sulfuryle ($-OSO_3^-$) par monomère, il ne s'agit pas d'une macromolécule de composition constante, mais d'une famille de macromolécules dont la composition varie, au sein d'un même organisme, depuis celle d'un homofucane sulfurylé jusqu'à celle d'une molécule complexe comportant de l'acide D-glucuronique et d'autres oses comme le xylose, le galactose ou le mannose. Les proportions relatives entre alginates et fucoïdanes varient d'une espèce à l'autre (Tab. 1). Pour étudier la localisation de ces différents constituants dans la paroi, en particulier celle des deux types de fucanes cités ci-dessus, nous avons analysé la composition chimique des parois en utilisant trois modes de préparation différents qui permettent de distinguer ce qui appartient à la paroi au sens strict de ce qui constitue la matrice mucilagineuse.

I. — Comparaison entre des fucoïdanes résiduels et des fucoïdanes préparés à partir de l'intégralité des thalles

Dans un premier temps, nous avons purifié et caractérisé d'un point de vue physicochimique, des fucanes extraits de résidus industriels pour quatre Fucales, *Pelvetia canaliculata* Decaisne et Thuret, *Ascophyllum nodosum* (L.) Le Jolis, *Fucus serratus* L. et *Bifurcaria bifurcata* Ross, et une Laminariale : *Laminaria*

Source MNHN, Paris

saccharina Lamouroux. Ces résidus industriels sont des cryobroyats trés fins dont un traitement antérieur a solubilisé la majorité des fucanes facilement extractibles. Ces fucanes «résiduels» ont été comparés à des fucanes préparés á partir de l'intégralité des thalles des mêmes espèces (DE REVIERS et KLOAREG, 1982).

Il est apparu que les qualités des fucanes extraits étaient trés différentes selon qu'ils provenaient des résidus ou des algues entiéres. D'un point de vue chimique, le rapport molaire du sulfate au fucose dans les fucanes résiduels est supérieur ou égal á ce qu'il est pour les fucanes préparés á partir de l'intégralité des thalles. Les écarts sont parfois importants : ainsi, dans le cas d'*Ascophyllum nodosum*, ce rapport est 1,23 pour les fucanes préparés á partir de l'intégralité des thalles et 3,70 pour les fucanes résiduels. D'un point de vue physicochimique, la viscosité des fucanes résiduels est supérieure, en valeur absolue, á celle des fucanes préparés à partir des algues entières. Par ailleurs, la viscosité spécifique des fucanes résiduels sous forme calcique est supérieure ou égale á celle des fucoïdanates de sodium correspondants (jusqu'á quinze fois plus élevée chez *Laminaria saccharina*), alors qu'on observe l'inverse pour les fucoïdanes préparés á partir de l'intégralité des thalles de *Pelvetia canaliculata*.

Cette première série de résultats indique donc que, lorsque l'on soumet les thalles á une série prolongée d'extractions, les premiers fucanes extraits sont qualitativement différents de ceux qui sont libérés en fin d'extraction. Ceci nous a amenés à nous demander si ces différences chimiques et physico-chimiques correspondaient à des différences de localisation dans le thalle entre des fucanes superficiels et des fucanes situés plus profondément dans la paroi et/ou, à des différences d'organisation des divers fucanes, liées à des différences de leur structure chimique et aboutissant à des différences de solubilité.

Afin de tenter de répondre à cette question, nous avons cherché á séparer de l'intégralité des fucanes, les fucanes contenus dans des parois isolées (MABEAU, 1982; MABEAU & KLOAREG, 1982).

II. – Comparaison entre des fucoïdanes extraits de parois isolées et des fucoîdanes extraits à partir de l'intégralité des thalles des mêmes espèces

Nous avons effectué ce travail sur les quatre fucales déjà citées, ainsi que chez *Fucus ceranoides* L., *Fucus spiralis* L., *Fucus vesiculosus* L., et chez une Laminaire *Laminaria digitata* (L.) Lamouroux. Nous avons montré que le fucose provenant des parois ne représente que 40 á 60 % (78 % chez *Pelvetia caniculata*, 22 % chez *Laminaria digitata*) du fucose des thalles (MABEAU et KLOAREG, 1982). Les fucanes sont donc répartis entre les parois proprement dites et les espaces intercellulaires. Les proportions relatives des fucanes intercellulaires et des fucanes constitutifs des parois sont vraisemblablement plutôt fonction de l'organisation anatomique des espéces étudiées que de l'étagement. En effet, les tissus de *Pelvetia* sont beaucoup plus compacts que ceux des laminaires dont les hyphes baignent dans une matrice mucilagineuse.

Source : MNHN, Paris

Parallélement à ce résultat, on note des différences d'extractibilité des fucanes de la paroi au sens strict ; certains sont solubles dans des solutions calciques faiblement acides, d'autres ne sont extractibles qu'aprés solubilisation des alginates et attaque du résidu par l'acide concentré.

Enfin, les fucanes extraits des parois sont qualitativement différents de ceux extraits á partir de l'intégralité des thalles. Ce phénomène est particuliérement notable chez *Bifurcaria bifurcata* et *Laminaria digitata*, mais est général pour les espéces vivant sous le niveau de la mi-marée. Les fucanes préparés à partir des parois sont moins riches en sulfate et en fucose, et plus riches en acides uroniques. Ceci permet de supposer que les fucanes pariétaux seraient plutôt du type xylo-galacto-uronofucanes (ascophyllanes), et les fucanes intercellulaires seraient plutôt des homofucanes sulfurylés (fucoïdanes).

III. – Essai d'interprétation des résultats de ces deux études comparatives

Le fractionnement et l'étude structurale de ces fucanes sont trop peu avancés pour qu'on puisse affirmer que les différences entre les deux types d'extraits sous-entendent des différences de structure fine entre des fucanes pariétaux et des fucanes intercellulaires. Néanmoins, les résultats préliminaires que nous venons d'énumérer, bien qu'encore incomplets, suggèrent, pour une espèce donnée, que ces différences physicochimiques pourraient correspondre á des différences de localisation et/ou d'organisation au sein de la paroi.

On sait que la paroi au sens strict est constituée par un réseau de microfibrilles cristallines de cellulose (PRESTON, 1974) et de chaînes d'alginates ordonnées en un gel paracristallin, et que la matrice mucilagineuse est surtout composée de fucoïdanes, bien que cette répartition varie selon l'espéce et la région du thalle (Mc CULLY, 1965, 1966 et 1970; EVANS et HOLLIGAN, 1972; VREELAND, 1972 EVANS et al., 1973; PARKER et DIBOLL, 1966; EVANS et CALLOW, 1974 CALLOW et EVANS, 1976). Pour les fucoïdanes, nous proposons de préciser ce schéma d'organisation (Fig. 2). Un premier type de fucanes, des xylo-galacto-glucurono-fucanes ou ascophyllanes, seraient associés aux alginates et á la cellulose dans la paroi fibrillaire; un second type de fucanes, des homofucanes sulfurylés ou fucoïdanes seraient secrétés vers les espaces intercellulaires. On peut imaginer, soit que ces fucoïdanes excrétés proviennent de la dégradation d'une molécule plus grande de type ascophyllane, soit que, en mettant ces résultats en parallèle avec ceux de QUATRANO et STEVENS (1976) sur les zygotes de *Fucus* et par analogie avec les plantes supérieures, cette distinction de deux types de fucanes corresponde á une distinction entre fucanes primaires et fucanes secondaires déposés ultérieurement dans le thalle. QUATRANO et STEVENS ont observé que deux types de fucanes sont activement synthétisés dans les premiers stades de développement des zygotes de *Fucus*. Les premiers sont étroitement associés avec du xylose et de la cellulose au cours de la mise en place de la paroi. Les seconds deviennent très fortement sulfurylés dix heures environ aprés la fécondation puis migrent

Source MNHN, Paris

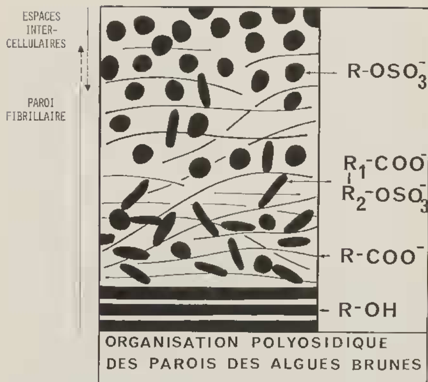


Figure 2. — Organisation polyosidique des parois des algues brunes.

$R\text{-}OSO_3^-$	. Homofucanes sulfurylés excrétés vers les espaces intercellulaires	FUCANES AMORPHES
$R_1\text{-}COO^-$ / $R_2\text{-}OSO_3^-$	: Xylogalactoglucuronofucanes de type «ascophyllane».	
R-COO	. Alginates	GEL PARACRISTALLIN
R-OH	: Cellulose	MICROFIBRILLES CRISTALLINES

vers le pôle rhizoïdien de la cellule. L'œuf de *Fucus* fournit donc un modèle dans lequel on assiste à une mise en place séparée, à la fois dans l'espace et dans le temps, de deux types de fucane dont la structure chimique est différente. L'hypothèse d'une distinction entre fucanes primaires et fucanes secondaires qui pourrait aller de pair avec une distinction entre fucanes structuraux et fucanes échangeurs d'ions mérite d'être approfondie.

Source MNHN, Paris

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BLACK, W.A.P., 1954 — The seasonal variation in the combined L-fucose content of the common British laminariaceae and fucaceae. *J. Sci. Food. Agric.* 5 : 445-448.

CALLOW, M.E. et EVANS, L.V., 1976 — Localization of sulfated polysaccharides by X-ray microanalysis in *Laminaria saccharina. Planta* 137 : 155-157.

EVANS, L.V. et CALLOW, M.E., 1974 — Polysaccharide sulfation in *Laminaria. Planta* 117 : 93-95.

EVANS, L.V. et HOLLIGAN, S., 1972 — Correlated light and electron microscope studies on brown algae. I. Localization of alginic acid and sulphated polysaccharides in *Dictyota. New Phytol.* 71 : 1161-1172.

EVANS, L.V., SIMPSON, M. et CALLOW, M.E., 1973 — Sulphated polysaccharide synthesis in brown algae: *Planta* 110 : 237-252.

KLOAREG, B., 1978 — Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques du fucoïdane de *Pelvetia canaliculata* (Dene et Thur.). Thèse Doct. 3ème cycle, Université de Paris XI, Orsay.

KLOAREG, B., 1981 — Structure et rôle écophysiologique des parois des algues littorales : contribution à la résistance aux variations de salinité. *Physiol. Vég.* 19 (3) : 427-441.

KLOAREG, B., DEMARTY, M. et QUILLET, M., 1979 — Extraction et purification du fucoïdane de *Pelvetia canaliculata* Decaisne et Thuret. *Physiol. Vég.* 17 (4) : 731-747.

LARSEN, B., 1978 — Handbook of phycological methods, 2, Physiological and biochemical methods. (J.A. Hellebust and J.S. Craigie) : 143-156. Cambridge University Press.

DE LESTANG-LAISNE, G. et QUILLET, M., 1972 — Sur la fucoidine des algues brunes. *Bull. Lab. mar. Dinard* 1 : 217-224.

MABEAU, S., 1982 — Mémoire de D.A.A. de Biochimie appliquée. I.N.A. 78850 Thiverval Grignon.

MABEAU, S. et KLOAREG, B., 1982 — Analyse chimique comparative de parois isolées à partir de huit espèces d'algues brunes. Communication à la Société de Physiologie végétale. 27 novembre 1982.

McCANDLESS, E.L. et CRAIGIE, J.S., 1979 — Sulfated polysaccharides in red and btown algae. *Annu. Rev. Plant. Physiol.* 30 : 41-53.

McCULLY, E.M., 1965 — A note on the structure of cell-walls of the brown alga *Fucus. Can. J. Bot.* 43 : 1001-1004.

McCULLY, E.M., 1966 — Histological studies on the genus *Fucus.* 1. Light microscopy of the mature vegetative plants. *Protoplasma* 62 : 287-305.

McCULLY, E.M., 1970 — The histological localization of the structural polysaccharides of seaweeds. *Ann. N.Y. Acad. Sc.* 175 : 702-711.

MEDCALF, D.G., 1978 — Sulfated fucose-containing polysaccharides from brown algae : structural features and biochemical implications. *Carbohydrate sulfates, Amer. Chem. Soc. Symp. Ser.* 77, R.G. SCHWEIGER, éd. : 225-244.

PARKER, B.C. et DIBOLL, A.G., 1966 — Alcian stains for histochemical localization of acid and sulfated polysaccharides in algae. *Phycologia* 6 : 37-46.

PELLEGRINI, L., 1970 — Contribution à l'étude des Glucides de quelques espèces méditerranéennes du genre *Cystoseria* Agardh, Phéophycées. Thèse de 3ème cycle, Université de Marseille-Luminy.

PERCIVAL, E., 1979 — The polysaccharides of green, red and brown seaweeds : their basic structure, biosynthesis, and function. *Br. Phycol. J.* 14 : 103-117.

Source MNHN, Paris

PERCIVAL, E. et McDOWELL, R.H., 1967 – Chemistry and enzymology of marine algal polysaccharides, Academic Press, Londres.

PRESTON, R.D., 1974 – The physical biology of plant cell walls. Chapman and Hall, Londres.

QUATRANO, R.S. et STEVENS, P.T., 1976 – Cell-wall assembly in *Fucus zygotes*. I. Characterisation of the polysaccharide components. *Plant Physiol.* 58 : 224-231.

REVIERS, B. (de) et KLOAREG, B., 1982 – Étude chimique et physico-chimique de fucoïdanes extraits de *Pelvetia canaliculata, Fucus spiralis, Fucus serratus, Ascophyllum nodosum, Bifurcaria bifurcata* et *Laminaria saccharina*. Communication au colloque sur la valorisation des végétaux aquatiques, Bombannes, 16-19 novembre 1982 (sous presse).

VREELAND, V., 1972 – Immunocytochemical localization of the extracellular polysaccharide alginic acid in the brown seaweed *Fucus distichus*. *J. Histochem. Cytochem.* 20 : 358-367.

Source : MNHN, Paris